

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6496656号  
(P6496656)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>A 6 1 B</b> 8/14 (2006.01)	A 6 1 B	8/14	
<b>H 0 4 R</b> 17/00 (2006.01)	H 0 4 R	17/00	3 3 0 J
	H 0 4 R	17/00	3 3 0 L

請求項の数 18 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-218498 (P2015-218498)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成27年11月6日 (2015.11.6)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2016-107076 (P2016-107076A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(74) 代理人	110002631
審査請求日	平成29年2月23日 (2017.2.23)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(31) 優先権主張番号	特願2014-243073 (P2014-243073)	(74) 代理人	100076439
(32) 優先日	平成26年12月1日 (2014.12.1)		弁理士 飯田 敏三
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100161469
			弁理士 赤羽 修一
		(72) 発明者	永井 貴康
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	中井 義博
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコン樹脂、音響波プローブおよび超音波プローブ、ならびに、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記無機化合物が、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タンゲステンからなる群から選択される音響波プローブ用組成物。

【請求項2】

ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記ビニル基を有するポリシロキサンが、下記一般式(A')で表されるポリシロキサンであり、前記分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンが、下記一般式(Ba)または(Bb)で表されるポリシロキサンであり、

前記組成物に含有するポリシロキサンが、いずれも、下記一般式(A')、(Ba)および(Bb)のいずれかで表されるポリシロキサンであって、

前記無機化合物が、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タンゲステンからなる群から選択される音響波プローブ用組成物。

10

20



キサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記無機化合物が、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タングステンからなる群から選択され、

前記無機化合物の平均一次粒子径が5～100nmである音響波プローブ用組成物。

【請求項5】

前記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、前記無機化合物を10～60質量部含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項6】

前記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、前記ビニル基を有するポリシロキサンを10～99.4質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンを0.5～9.0質量部含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項7】

前記無機化合物の平均一次粒子径が5～200nmである請求項1～3, 5, 6のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項8】

前記無機化合物がシラン化合物で表面処理されたものである請求項1～7のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項9】

前記ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が20,000～200,000である請求項1～8のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項10】

前記ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が40,000～150,000である請求項1～9のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項11】

前記ポリシロキサン混合物100質量部に対し、白金または白金化合物を0.0001～0.05質量部含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の音響波プローブ用組成物を硬化した音響波プローブ用シリコーン樹脂。

【請求項13】

請求項12に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響レンズおよび/または請求項12に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂からなる音響整合層を有する音響波プローブ。

【請求項14】

超音波トランスデューサアレイとしての容量性マイクロマシン超音波振動子、および、請求項12に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波プローブ。

【請求項15】

請求項13に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

【請求項16】

請求項13に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

【請求項17】

請求項12に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項18】

請求項12に記載の音響波プローブ用シリコーン樹脂を含んでなる音響レンズを備える

10

20

30

40

50

超音波内視鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、音響波プローブ用組成物ならびにこれを用いた音響波プローブ用シリコン樹脂、音響波プローブおよび超音波プローブに関する。さらに、本発明は、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡に関する。

【背景技術】

【0002】

音響波測定装置においては、音響波を対象物若しくは部位（以下、単に対象物という）に照射し、その反射波（エコー）を受信して信号を出力する音響波プローブが用いられる。この音響波プローブで受信した反射波から変換された電気信号を画像として表示する。これにより、対象物内部が映像化して観察される。

10

【0003】

音響波としては、超音波や光音響波など、被検対象や測定条件などに応じて適切な周波数が選択される。

例えば、超音波診断装置は、被検体内部に向けて超音波を送信し、被検体内部の組織で反射された超音波を受信し、画像として表示する。光音響波測定装置は、光音響効果によって被検体内部から放射される音響波を受信し、画像として表示する。光音響効果とは、可視光、近赤外光、マイクロ波等の電磁波パルスが被検体に照射された際に、被検体が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

20

音響波測定装置は、被検対象である生体との間で音響波の送受信を行うため、生体との音響インピーダンスの整合性や、音響波減衰量の低減といった要件を満たすことが求められる。

【0004】

例えば、音響波プローブの一種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、超音波を送受信する圧電素子と生体に接触する部分である音響レンズを備える。圧電素子から発振される超音波は音響レンズを透過して生体に入射される。音響レンズの音響インピーダンス（密度×音速）と生体の音響インピーダンスとの差が大きいと、超音波が生体表面で反射されるため、超音波が効率良く生体内に入射されず、高い分解能を得ることが困難である。また、超音波を高感度で送受信するためには、音響レンズの超音波減衰量は小さいことが望まれる。

30

このため、音響レンズの材料の1つとして、生体の音響インピーダンス（ $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、超音波減衰量の小さいシリコン樹脂が主に用いられている。

【0005】

例えば、特許文献1においては、音響レンズ用組成物として、シリコンゴムに無機充填剤およびナイロンパウダーのような熱可塑性樹脂粉末を添加することが提案されている。

40

また、音響レンズは、被検体に当接して使用するものであるため、音響レンズには長期使用に耐え得る機械強度が求められる。そのため、特許文献2においては、音響レンズ特性（音響インピーダンス、超音波減衰量、機械強度等）を満たす音響レンズ用組成物として、シリコンゴム、酸化イットルビウム等の粉末およびシリカ粒子を含む組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭62-011897号公報

【特許文献2】特開2005-125071号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

シリコン樹脂は、単独では柔らかく機械強度が低い。そのため、硬度および機械強度の向上を目的として、両末端ビニルシリコン樹脂の分子量を大きくしつつ、無機フィラー（無機充填剤とも称される）やビニル基含有レジン（補強剤とも称される）を配合することが行われている。しかしながら、必要とされる機械強度を達成しようとする、シリコン樹脂に対する無機フィラーやビニル基含有レジンの添加量は必然的に多くなり、逆に音響波減衰量の大きいシリコン樹脂になってしまうという問題があった。

そのため、これまでのシリコン樹脂は、高い樹脂硬度および機械強度ならびに音響波減衰量の低減の全てを高いレベルで満足することは困難であった。

従って、本発明では、上記事情に鑑みて、音響波減衰量を低く維持したまま、シリコン樹脂の硬度および機械強度（引張破断強度、引張破断伸び、引裂強度および引張耐久性）を大幅に向上させることができる音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコン樹脂、音響波プローブ、音響波測定装置および超音波診断装置を提供することを課題とする。

## 【0008】

また、感度が不十分である容量性マイクロマシン超音波振動子（*capacitive micromachined ultrasonic transducers*）を超音波診断用トランスデューサアレイとして用いることができる超音波プローブを提供することを課題とする。また、光音響波によって発生する超音波量が僅かであるため感度が低く、人体深部の観察が困難である光音響波測定装置において、感度を向上させることが可能な、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコン樹脂を提供することを課題とする。またこれに加えて、信号線ケーブルが体表用と比べて長いために感度が低く、構造・物理特性・プロセス適性上感度向上が困難である超音波内視鏡において、感度を向上させることが可能な、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコン樹脂を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、音響波プローブ用組成物用のシリコン樹脂組成物に添加する無機化合物についての検討を行った結果、音響波プローブ用組成物中に、特定の無機化合物を含有させることにより、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

## 【0010】

上記の課題は以下の手段により解決された。

<1>ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記無機化合物が、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タンゲステンからなる群から選択される音響波プローブ用組成物。

<2>ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記ビニル基を有するポリシロキサンが、下記一般式(A')で表されるポリシロキサンであり、前記分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンが、下記一般式(Ba)または(Bb)で表されるポリシロキサンであり、

前記組成物に含有するポリシロキサンが、いずれも、下記一般式(A')、(Ba)および(Bb)のいずれかで表されるポリシロキサンであって、

前記無機化合物が、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジ

10

20

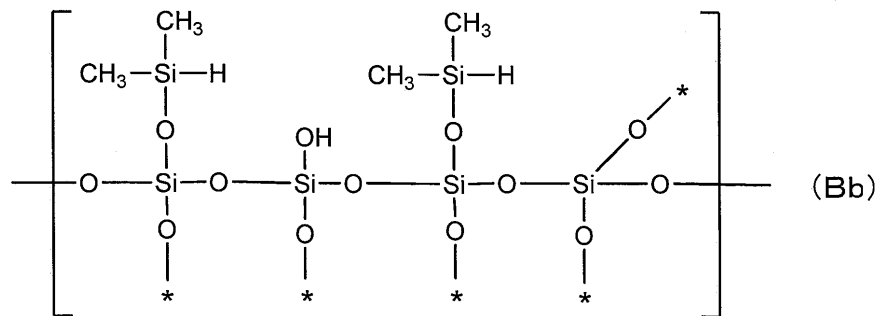
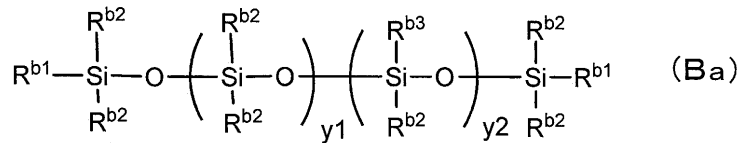
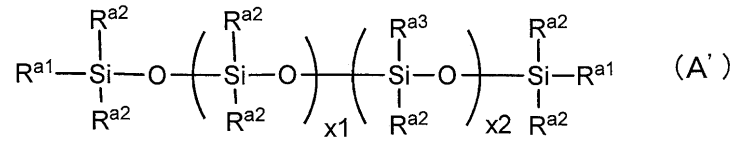
30

40

50

ウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タングステンからなる群から選択される音響波プローブ用組成物。

【化 1 - 1】



一般式 (A') において、 $\text{R}^{\text{a}1}$  はビニル基を表し、 $\text{R}^{\text{a}2}$  および  $\text{R}^{\text{a}3}$  は各々独立に、炭素数 1 または 2 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 $\text{x}1$  および  $\text{x}2$  は各々独立に 1 以上の整数を表す。ここで、複数の  $\text{R}^{\text{a}2}$ 、複数の  $\text{R}^{\text{a}3}$  は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{a}2}$  および  $\text{R}^{\text{a}3}$  の各基はさらに置換基を有していてもよい。

一般式 (Ba) において、 $\text{R}^{\text{b}1}$  は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$  を表す。 $\text{R}^{\text{b}2}$  および  $\text{R}^{\text{b}3}$  は各々独立に、水素原子、炭素数 1 または 2 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または  $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}5})_2(\text{R}^{\text{b}4})$  を表す。 $\text{R}^{\text{b}4}$  および  $\text{R}^{\text{b}5}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 $\text{y}1$  および  $\text{y}2$  は各々独立に 1 以上の整数を表す。ここで、複数の  $\text{R}^{\text{b}1}$ 、複数の  $\text{R}^{\text{b}2}$ 、複数の  $\text{R}^{\text{b}3}$ 、複数の  $\text{R}^{\text{b}4}$  および複数の  $\text{R}^{\text{b}5}$  は各々において、互いに同一でも異なってもよく、また、 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}5}$  の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。ただし、分子鎖中に 2 個以上の  $\text{Si}-\text{H}$  基を有する。

一般式 (Bb) において、\* は少なくともシロキサン中の  $\text{Si}$  原子と結合することを意味する。

< 3 > ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に 2 個以上の  $\text{Si}-\text{H}$  基を有するポリシロキサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記無機化合物が、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タングステンからなる群から選択され、

60 3 時間熱処理して厚さ 2 mm のシリコーン樹脂シートを得た場合、該シリコーン樹脂シートの JIS K 6253 - 3 (2012) に従うタイプ A デュロメータ硬さが 15 以上 50 以下である音響波プローブ用組成物。

< 4 > ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に 2 個以上の  $\text{Si}-\text{H}$  基を有するポリ

10

20

30

40

50

シロキサンおよび一種以上の無機化合物を含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、

前記無機化合物が、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タングステンからなる群から選択され、

前記無機化合物の平均一次粒子径が5～100nmである音響波プローブ用組成物。

< 5 > 前記ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、前記無機化合物を10～60質量部含有する< 1 >～< 4 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 6 > ポリシロキサン混合物の合計100質量部中に、ビニル基を有するポリシロキサンを10～99.4質量部、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンを0.5～90質量部含有する< 1 >～< 5 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 7 > 前記無機化合物の平均一次粒子径が5～200nmである< 1 >～< 3 >、< 5 >、< 6 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 8 > 無機化合物がシラン化合物で表面処理されたものである< 1 >～< 7 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 9 > ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が20,000～200,000である< 1 >～< 8 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 10 > ビニル基を有するポリシロキサンの質量平均分子量が40,000～150,000である< 1 >～< 9 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 11 > ポリシロキサン混合物100質量部に対し、白金または白金化合物を0.00001～0.05質量部含有する< 1 >～< 10 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物。

< 12 > < 1 >～< 11 >のいずれか1つに記載の音響波プローブ用組成物を硬化した音響波プローブ用シリコン樹脂。

< 13 > < 12 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響レンズおよび/または< 12 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂からなる音響整合層を有する音響波プローブ。

< 14 > 超音波トランスデューサアレイとしての容量性マイクロマシン超音波振動子、および、< 12 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波プローブ。

< 15 > < 13 >に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

< 16 > < 13 >に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

< 17 > < 12 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える光音響波測定装置。

< 18 > < 12 >に記載の音響波プローブ用シリコン樹脂を含んでなる音響レンズを備える超音波内視鏡。

#### 【0011】

本明細書の説明において、特に断りがない限り、化合物を示す一般式に複数の同一符号の基が存在する場合、これらは互いに同一であっても異なってもよく、また、各基で特定する基(例えば、アルキル基)はさらに置換基を有していてもよい。また、「Si-H基」はケイ素原子上に3つの結合手を有する基を意味するが、この結合手の記載を省き、表記を簡略化している。

また、本明細書において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

なお、本明細書における質量平均分子量は、特に断りがない限り、ゲル透過クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography:GPC)による測定値(ポリスチレン換算)である。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

10

20

30

40

50

本発明により、音響波（特に好ましくは超音波）減衰量を低く維持したまま、シリコーン樹脂の硬度および機械強度を大幅に向上することが可能な音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、音響波プローブ、音響波測定装置および超音波診断装置を提供することができる。

また、c M U T を超音波診断用トランスデューサアレイとして用いる超音波プローブ、光音響波測定装置および超音波内視鏡における感度を向上させることが可能な音響波プローブ用シリコーン樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】音響波プローブの一態様であるコンベックス型超音波プローブの一例についての斜視透過図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

<<音響波プローブ用組成物>>

本発明の音響波プローブ用組成物（以下、単に組成物とも称す。）は、ビニル基を有するポリシロキサン、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンおよび一種以上の無機化合物を少なくとも含むポリシロキサン混合物を含有する音響波プローブ用組成物であって、無機化合物は、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タングステンからなる群から選択される。

20

【0015】

ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、無機化合物の含有量は、10～60質量部が好ましく、15～50質量部がより好ましく、20～40質量部がさらに好ましい。

また、ポリシロキサン混合物の合計100質量部中の、ビニル基を有するポリシロキサンの含有量は10～99.4質量部が好ましく、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンの含有量は0.5～90質量部が好ましい。なお、ビニル基を有するポリシロキサンの含有量は、50～90質量部がより好ましく、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンの含有量は、1～50質量部がより好ましい。

なお、ポリシロキサン混合物とは、ビニル基を有するポリシロキサンと分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサンとを架橋重合（硬化）させる触媒を含まない混合物である。従って、ポリシロキサン混合物中には、無機化合物が含まれるが、触媒は含まれない。

30

また、ポリシロキサン混合物の合計100質量部とは、ポリシロキサン混合物に含まれる個々の成分の合計が100質量部であることを意味する。

【0016】

ポリシロキサン混合物中に含有する上記の各ポリシロキサンは、ビニル基や分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するものであれば、どのようなポリシロキサンでも構わない。ただし、本発明では、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）が好ましい。

40

従って、本発明では、ポリオルガノシロキサン混合物中に、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）および無機化合物（C）を成分として少なくとも含有する組成物が好ましい。

以下の詳細な説明においては、好ましい態様である、ポリシロキサン混合物がビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）を含有するものについて記載する。ただし、ポリシロキサン混合物中に含有する各ポリシロキサンは、このポリシロキサン（A）、（B）に限定されるものではない。

【0017】

<ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）>

50

本発明に用いられるビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)(以下、単にポリオルガノシロキサン(A)とも称す。)は、分子鎖中に2個以上のビニル基を有する。

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)としては、例えば、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(a)(以下、単にポリオルガノシロキサン(a)とも称す。)、または分子鎖中に $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ を少なくとも2つ有するポリオルガノシロキサン(b)(以下、単にポリオルガノシロキサン(b)とも称す。)が挙げられる。なかでも、少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(a)が好ましい。

ポリオルガノシロキサン(a)は直鎖状が好ましく、ポリオルガノシロキサン(b)は、 $-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ が主鎖を構成するSi原子に結合しているポリオルガノシロキサン(b)が好ましい。

10

#### 【0018】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサン(A)は、例えば白金触媒の存在下、2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン(B)との反応によりヒドロシリル化される。このヒドロシリル化反応(付加反応)により、架橋構造(硬化)が形成される。

#### 【0019】

ポリオルガノシロキサン(A)のビニル基の含有量は、特に限定されない。なお、音響波プローブ用組成物に含まれる各成分との間に十分なネットワークを形成する観点から、例えば、ビニル基の含有量は0.01~5モル%が好ましく、0.05~2モル%がより好ましい。

20

ここで、ビニル基の含有量とは、ポリオルガノシロキサン(A)を構成する全ユニットを100モル%としたときのビニル基含有シロキサンユニットのモル%である。1つのビニル基含有シロキサンユニットは、1~3個のビニル基を有する。なかでも、ビニル基含有シロキサンユニット1つに対して、ビニル基1つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子がビニル基を少なくとも1つずつ有する場合、100モル%となる。

#### 【0020】

また、ポリオルガノシロキサン(A)は、フェニル基を有することも好ましく、ポリオルガノシロキサン(A)のフェニル基の含有量は、特に限定されない。音響波プローブ用シリコーン樹脂としたときの機械的強度の観点から、例えば、好ましくは1~80モル%であり、より好ましくは2~40モル%である。

30

ここで、フェニル基の含有量とは、ポリオルガノシロキサン(A)を構成する全ユニットを100モル%としたときのフェニル基含有シロキサンユニットのモル%である。1つのフェニル基含有シロキサンユニットは、1~3個のフェニル基を有する。なかでも、フェニル基含有シロキサンユニット1つに対して、フェニル基2つであることが好ましい。例えば、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiの全てのSi原子がフェニル基を少なくとも1つずつ有する場合、100モル%となる。

なお、ユニットとは、主鎖を構成するSi-O単位および末端のSiを言う。

#### 【0021】

重合度および比重は、特に限定されるものではない。なお、得られる音響波プローブ用シリコーン樹脂(以下、単にシリコーン樹脂とも称す。)の機械強度、硬度、化学的安定性等の向上の点から、重合度は200~3000が好ましく、400~2000がより好ましく、比重は0.9~1.1が好ましい。

40

#### 【0022】

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンの質量平均分子量は、機械強度、硬度、加工のしやすさの点から、20,000~200,000が好ましく、40,000~150,000がより好ましく、45,000~120,000がさらに好ましい。

#### 【0023】

質量平均分子量は、例えば、GPC装置HLC-8220(東ソー株式会社製)を用意し、溶離液としてトルエン(湘南和光純薬株式会社製)を用い、カラムとしてTSKg e

50

1 (登録商標) G3000HXL + TSK gel (登録商標) G2000HXLを用い、温度23、流量1 mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

【0024】

25における動粘度は、 $1 \times 10^{-5} \sim 10 \text{ m}^2 / \text{s}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ m}^2 / \text{s}$ がより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ m}^2 / \text{s}$ がさらに好ましい。

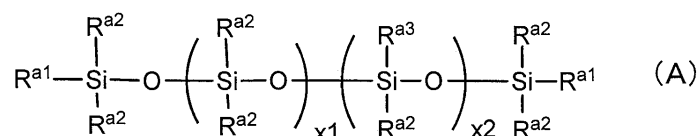
なお、動粘度は、JIS Z8803に従い、ウベローデ型粘度計(例えば、柴田化学社製、商品名SU)を用い、温度25にて測定して求めることができる。

【0025】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン(a)は、下記一般式(A)で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0026】

【化1】



【0027】

一般式(A)において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ はビニル基を表し、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 $\text{x}1$ および $\text{x}2$ は各々独立に1以上の整数を表す。ここで、複数の $\text{R}^{\text{a}2}$ 、複数の $\text{R}^{\text{a}3}$ は各々において、互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ の各基はさらに置換基を有していてもよい。

【0028】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-デシルが挙げられる。

【0029】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ におけるシクロアルキル基の炭素数は3~10が好ましく、5~10がより好ましく、5または6さらに好ましい。また、シクロアルキル基は、3員環、5員環または6員環が好ましく、5員環または6員環がより好ましい。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0030】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルケニル基の炭素数は2~10が好ましく、2~4がより好ましく、2がさらに好ましい。アルケニル基は、例えば、ビニル、アリル、ブテニルが挙げられる。

【0031】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ におけるアリール基の炭素数は6~12が好ましく、6~10がより好ましく、6~8がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられる。

【0032】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0033】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ は、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基、ビニル基またはフェニル基がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

$R^{a2}$  はなかでもメチル基が好ましく、 $R^{a3}$  はなかでもメチル基、ビニル基またはフェニル基が好ましく、メチル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。また、 $x1$  の繰り返し中の  $R^{a2}$  が両方ともフェニル基であることも好ましい。

【0034】

$x1$  は 200 ~ 3000 の整数が好ましく、400 ~ 2000 の整数がより好ましい。

$x2$  は、1 ~ 3000 の整数が好ましく、1 ~ 1000 の整数がより好ましく、40 ~ 1000 の整数がさらに好ましく、40 ~ 700 の整数が特に好ましい。

また、別の態様としては、 $x1$  は 1 ~ 3000 の整数が好ましく、5 ~ 1000 の整数がより好ましい。

【0035】

少なくとも分子鎖両末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサンは、例えば、いずれも Gelest 社製の商品名で、DMS シリーズ (例えば、DMS-V31、DMS-V31S15、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V35R、DMS-V41、DMS-V42、DMS-V46、DMS-V51、DMS-V52)、PDV シリーズ (例えば、PDV-0341、PDV-0346、PDV-0535、PDV-0541、PDV-1631、PDV-1635、PDV-1641、PDV-2335)、PMV-9925、PVV-3522、FMV-4031、EDV-2022 が挙げられる。

なお、DMS-V31S15 は、予めフュームドシリカが配合されているため、特別な装置での混練は不要である。

【0036】

本発明におけるビニル基を有するポリオルガノシロキサン (A) は、1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

<分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン (B)>

本発明に用いられる分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン (B) (以下、単にポリオルガノシロキサン (B) と称す。) は、分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有する。

分子鎖中に Si-H 基を 2 つ以上有することで、重合性不飽和基を少なくとも 2 つ有するポリオルガノシロキサンを架橋することができる。

【0038】

ポリオルガノシロキサン (B) は、直鎖状構造と分岐状構造が存在し、直鎖状構造が好ましい。

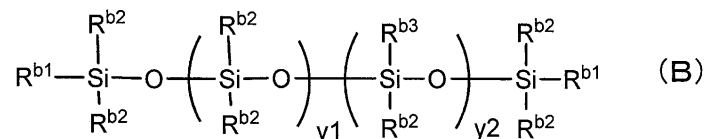
直鎖状構造の質量平均分子量は、機械強度および硬度の点から、500 ~ 100,000 が好ましく、1,500 ~ 50,000 がより好ましい。

【0039】

分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有する、直鎖状構造のポリオルガノシロキサン (B) は、下記一般式 (B) で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0040】

【化 2】



【0041】

一般式 (B) において、 $R^{b1}$  ~  $R^{b3}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または  $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$  を表す。 $R^{b4}$  および  $R^{b5}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 $y1$  および  $y2$  は各々独立に 1 以上の整数を表す。ここで、複数の  $R^{b1}$ 、複数の  $R^{b2}$ 、複数の  $R^{b3}$ 、複数の  $R^{b4}$  および複数の  $R^{b5}$  は各々において、互いに同一でも異なってもよく、また、 $R^{b1}$  ~  $R^{b5}$  の各基はさらに置換

10

20

30

40

50

基で置換されていてもよい。ただし、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する。

【0042】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $R^{a2}$ および $R^{a3}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0043】

$-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ の $R^{b4}$ および $R^{b5}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $R^{b1} \sim R^{b3}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

10

【0044】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ が好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基または $-O-Si(CH_3)_2H$ がより好ましい。

このうち、 $R^{b1}$ および $R^{b2}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。

$R^{b3}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b5})_2(R^{b4})$ が好ましく、水素原子または $-O-Si(CH_3)_2H$ がより好ましい。

20

【0045】

$y_1$ および $y_2$ は、1~2000の整数が好ましく、1~50の整数がより好ましく、1~30の整数がさらに好ましい。

$y_1 + y_2$ は5~2000の整数が好ましく、7~1000の整数がより好ましく、10~50がさらに好ましく、15~30の整数がなかでも好ましい。

【0046】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ の組み合わせとしては、 $R^{b1}$ が水素原子または炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b2}$ が炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b3}$ が水素原子の組み合わせが好ましく、 $R^{b1}$ が炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b2}$ が炭素数1~4のアルキル基、 $R^{b3}$ が水素原子の組み合わせがより好ましい。

30

この好ましい組み合わせにおいては、 $y_2 / (y_1 + y_2)$ で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.1を超え0.6未満が好ましく、0.1を超え0.4未満がより好ましい。

【0047】

直鎖状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、例えば、いずれもGelest社製のメチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(トリメチルシロキサン末端)である、HMS-064(MeHSiO:5-7mol%)、HMS-082(MeHSiO:7-8mol%)、HMS-301(MeHSiO:25-30mol%)、HMS-501(MeHSiO:50-55mol%)が挙げられる。

ここで、MeHSiOのmol%は、上記 $R^{b1} \sim R^{b3}$ の好ましい組み合わせにおける $y_2 / (y_1 + y_2)$ に100を乗じたものと同義である。

40

【0048】

なお、直鎖状構造、分岐状構造ともに、分子内における架橋反応の進行を防止する点から、ビニル基を有さないことが好ましく、なかでも分岐状構造のものは、ビニル基を有さないことが好ましい。

【0049】

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する、分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、分岐構造と2個以上のヒドロシリル基(Si-H基)を有する。

比重は、0.9~0.95が好ましい。

分岐状構造のポリオルガノシロキサン(B)は、下記平均組成式(b)で表されるもの

50

が好ましい。

【0050】

平均組成式 (b) :  $[H_a (R^{b6})_3]_{y3} [SiO_{1/2}]_{y3} [SiO_{4/2}]_{y4}$

【0051】

ここで、 $R^{b6}$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 $a$  は 0.1 ~ 3 を表し、 $y3$  および  $y4$  は各々独立に 1 以上の整数を表す。

【0052】

$R^{b6}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $R^{a2}$  および  $R^{a3}$  におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

$a$  は、好ましくは 1 である。

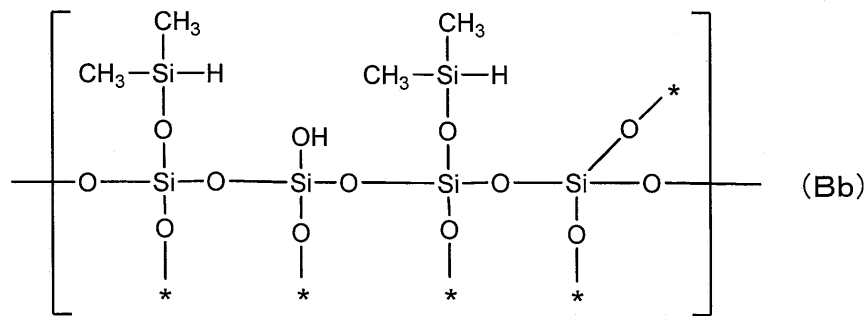
$a/3$  で表されるヒドロシリル基の含有量は、0.1 を超え 0.6 未満が好ましく、0.1 を超え 0.4 未満がより好ましい。

【0053】

一方、分岐状構造のポリオルガノシロキサン (B) を化学構造式で表すと、 $-O-Si(CH_3)_2(H)$  が主鎖を構成する Si 原子に結合しているポリオルガノシロキサンが好ましく、下記一般式 (Bb) で表される構造を有するものがより好ましい。

【0054】

【化3】



【0055】

一般式 (Bb) において、\* は少なくともシロキサンの Si 原子と結合することを意味する。

【0056】

分岐状構造のポリオルガノシロキサン (B) は、例えば、HQM-107 (商品名、Gelest社製、水素化Qレジン)、HDP-111 (商品名、Gelest社製、ポリフェニル-(ジメチルヒドロキシ)シロキサン(水素末端)、 $[(HMe_2SiO)(C_6H_3Si)O]$ : 99-100mol%) が挙げられる。

【0057】

本発明に用いられる分子鎖中に 2 個以上の Si-H 基を有するポリオルガノシロキサン (B) は、1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、直鎖状構造のポリオルガノシロキサン (B) と分岐状構造のポリオルガノシロキサン (B) を組み合わせ用いてもよい。

【0058】

<無機化合物 (C)>

本発明に用いられる無機化合物 (C) は、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウムおよび炭化タングステンからなる群から選択される。

【0059】

シリコーン樹脂に無機化合物を添加することにより、シリコーン樹脂の音響インピーダンス、硬度および機械強度の向上効果が得られる反面、無機化合物の添加量の増加に伴い音響波減衰量は上昇する。しかし、本発明における無機化合物 (C) を使用することによ

10

20

30

40

50

り、音響波減衰量の上昇を抑制することができる。

【0060】

本発明に用いられる無機化合物(C)は粒子形状が好ましく、平均一次粒子径は、5～200nmが好ましく、5～150nmがより好ましく、5～30nmがさらに好ましい。

無機化合物(C)の平均一次粒子径を上記範囲内とすることにより、機械的応力によるシリコン樹脂のクラックが、無機化合物(C)がストッパーとして機能することで抑制され、シリコン樹脂の音響波減衰量の上昇が抑制され、かつ引裂強度が向上すると考えられる。なお、平均一次粒子径が上記範囲内であって、かつ小さいほど、引裂強度が高く、かつ音響波感度にも優れるため好ましい。

10

【0061】

なお、平均一次粒子径は、無機化合物粒子の製造メーカーのカタログに記載されている。

ただし、カタログに平均一次粒子径が記載されていないもの、または、新たに製造したものは、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)により測定した粒子径を平均することで求めることができる。すなわち、TEMにより撮影した電子顕微鏡写真の1つの粒子について、短径と長径を測定し、その平均値を1つの粒子の粒子径として求める。本明細書においては、300個以上の粒子の粒子径を平均し、平均一次粒子径として求める。

また、無機化合物(C)に後述する表面処理が施されている場合は、表面処理された状態での平均一次粒子径を意味する。

20

【0062】

また、本発明に用いられる無機化合物(C)の比重は、2.5以上17.5以下が好ましく、4.0以上10.0以下がより好ましく、5.0以上10.0以下がさらに好ましい。

具体的には、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅および炭化ジルコニウムからなる群から選択される無機化合物が好ましく、窒化チタン、酸化銅および炭化ジルコニウムからなる群から選択される無機化合物がより好ましい。

【0063】

無機化合物(C)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0064】

本発明に用いられる無機化合物(C)は、得られるシリコン樹脂の硬度や機械強度の向上の点から、比表面積は50～400m<sup>2</sup>/gが好ましく、100～400m<sup>2</sup>/gがより好ましい。

【0065】

本発明に用いられる無機化合物(C)は、粒子の表面が表面処理された無機化合物が好ましく、シラン化合物で表面処理された無機化合物がより好ましい。

無機化合物をシラン化合物で表面処理することでシリコン樹脂との相互作用が強くなり、また、シリコン樹脂との親和性が高くなるため、平均一次粒子径の小さい無機化合物を用いた場合、無機化合物の微分散が可能になると考えられる。このため、無機化合物(C)は、機械的応力が加わった際のストッパーとしての機能をより発揮し、シリコン樹脂の硬度および機械強度が向上するものと考えられる。

40

表面処理の手法は通常的手法であればよい。シラン化合物での表面処理の手法としては、例えば、シランカップリング剤で表面処理する手法およびシリコン化合物で被覆する手法が挙げられる。

【0066】

(i) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、シリコン樹脂の硬度や機械強度の向上の点から、加水分解性基を有するシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤における加水分解

50

性基は、水により加水分解されて水酸基となり、この水酸基が無機化合物表面の水酸基と脱水縮合反応することで、無機化合物の表面改質が行われ、得られるシリコーン樹脂の硬度や機械強度が向上される。加水分解性基は、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。

なお、無機化合物の表面が疎水性に表面改質されていると、無機化合物(C)とポリオルガノシロキサン(A)および(B)との親和性が良好となり、得られるシリコーン樹脂の硬度および機械強度が向上するため好ましい。

【0067】

官能基として疎水性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシランのようなアルコキシシラン；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシランのようなクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。

10

【0068】

また、官能基としてビニル基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランのようなアルコキシシラン；ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシランのようなクロロシラン；ジビニルテトラメチルジシラザンが挙げられる。

20

【0069】

シランカップリング剤で表面処理された無機化合物(C)は、トリアルキルシリル化剤で処理された無機化合物が好ましく、トリメチルシリル化剤で処理された無機化合物がより好ましい。

シラン化合物としては、例えば、上記シランカップリング剤や、シランカップリング剤における官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤が挙げられる。

また、トリメチルシリル化剤としては、例えば、上記シランカップリング剤に記載のトリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)や、官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤であるトリメチルメトキシシランが挙げられる。

30

【0070】

市販のシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)(商品名:HEXAMETHYLDISILAZANE(SIH6110.1)、Gelest社製)が挙げられる。

無機化合物表面に存在する水酸基は、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、無機化合物表面が疎水性に改質される。

【0071】

(ii)シリコーン化合物

無機化合物(C)を被覆するシリコーン化合物は、シロキサン結合で構成されたポリマーであればよい。

シリコーン化合物としては、例えば、ポリシロキサンの側鎖や末端の全部または一部がメチル基になっているシリコーン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコーン化合物、側鎖や末端の全部または一部にアミノ基、エポキシ基等の有機基を導入した変性シリコーン化合物、分岐構造を有するシリコーンレジンが挙げられる。なお、シリコーン化合物は直鎖状、環状のいずれの構造でもよい。

40

【0072】

ポリシロキサンの側鎖や末端の全部または一部がメチル基になっているシリコーン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン(水素末端)、ポリメチルヒドロシロ

50

キサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリメチルフェニルシロキサン（水素末端）、ポリメチルフェニルシロキサン（トリメチルシロキシ末端）のようなモノメチルポリシロキサン、例えば、ジメチルポリシロキサン（水素末端）、ジメチルポリシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、環状ジメチルポリシロキサンのようなジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【0073】

側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物としては、例えば、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（トリメチルシロキシ末端）、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリエチルヒドロシロキサン（トリエチルシロキシ末端）、ポリフェニル-（ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-フェニルメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、メチルヒドロシロキサン-オクチルメチルシロキサンコポリマー・ターポリマーが挙げられる。

10

【0074】

また、有機基を導入した変性シリコンとしては、例えば、アミノ基、エポキシ基、メトキシ基、（メタ）アクリロイル基、フェノール基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、水素原子の有機基を導入した反応性シリコンや、例えば、ポリエーテル、アラルキル、フルオロアルキル、長鎖アルキル、長鎖アラルキル、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、ポリエーテルメトキシで変性された非反応性シリコンが挙げられる。

20

【0075】

シリコン化合物で被覆された無機化合物は、常法により得ることができる。例えば、無機化合物をジメチルポリシロキサン中で一定時間混合攪拌し、濾過することにより得られる。

また、シリコン化合物として反応性の変性シリコンを用いる場合には、有機基が無機化合物表面の水酸基と反応することで、無機化合物の表面改質が行われ、得られるシリコン樹脂の硬度や機械強度が向上される。

【0076】

市販のシリコン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）であるメチルヒドロジェンシリコンオイル（MHS）（商品名：KF-99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

30

【0077】

ポリオルガノシロキサン（A）の有するビニル基とポリオルガノシロキサン（B）の有するSi-H基は、通常、化学量論的には1：1で反応するものである。

なお、無機化合物（C）の平均一次粒子径が小さく、ポリオルガノシロキサン（A）および（B）の隙間に密に充填されている場合、ポリオルガノシロキサン（A）および（B）の分子鎖の運動は制限されている。

従って、全てのビニル基がSi-H基と反応するためには、ポリオルガノシロキサン（A）の有するビニル基に対するポリオルガノシロキサン（B）の有するSi-H基の当量は、ビニル基：Si-H基 = 1：1.1～1：8が好ましく、1：1.2～1：5がより好ましい。

40

【0078】

<その他の成分>

本発明の音響波プローブ用組成物は、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）および無機化合物（C）以外に、付加重合反応のための白金触媒、硬化遅延剤、溶媒、分散剤、顔料、染料、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等を適宜配合することができる。

【0079】

50

- 触媒 -

触媒としては、例えば、白金または白金含有化合物（以下、白金化合物ともいう。）が挙げられる。白金または白金化合物としては、任意のものを使用することができる。

具体的には、白金黒、白金を無機化合物やカーボンブラック等に担持させたもの、塩化白金酸または塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩等が挙げられる。触媒は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0080】

触媒の含有量は、触媒量の範囲で適宜設定することができる。

触媒は、ポリオルガノシロキサン（B）のSi-H基が、ポリオルガノシロキサン（A）のビニル基に対して付加するヒドロシリル化反応において必要である。ヒドロシリル化による付加硬化反応によって、ポリオルガノシロキサン（A）がポリオルガノシロキサン（B）により架橋され、シリコーン樹脂が形成される。

ここで、触媒は本発明の音響波プローブ用組成物中に含有させてもよく、また、音響波プローブ用組成物に含有させずに、音響波プローブ用組成物と接触させてもよい。なお、後者の方が好ましい。

【0081】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYLVINYLSILOXANES（SIP6832.2）、Pt濃度2質量%、Gelest社製）が挙げられる。

【0082】

触媒を本発明の音響波プローブ用組成物に含有させる場合には、触媒の含有量は、反応性の観点から、ポリシロキサン混合物100質量部に対し、0.00001～0.05質量部が好ましく、0.00001～0.01質量部がより好ましく、0.00002～0.01質量部がさらに好ましく、0.00005～0.005質量部が特に好ましい。

【0083】

また、適切な白金触媒を選択することにより硬化温度を調節することができる。例えば、白金-ビニルジシロキサンは50以下での室温硬化（RTV）に、白金-環状ビニルシロキサンは130以上での高温硬化（HTV）に使用される。

【0084】

- 硬化遅延剤 -

本発明において、硬化反応に対する硬化遅延剤を適宜に用いることができる。硬化遅延剤は、白金触媒による付加硬化反応を遅らせる用途で使用され、例えば、低分子量のビニルメチルシロキサンホモポリマー（商品名：VMS-005、Gelest社製）が挙げられる。

硬化遅延剤の含有量により、硬化速度、すなわち作業時間を調整することができる。

【0085】

<音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコーン樹脂の製造方法>

本発明の音響波プローブ用組成物は、任意の方法で作製することが可能である。

例えば、音響波プローブ用組成物を構成する成分を、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリミキサー（連続ニーダー）、2本ロールの混練装置で混練りすることにより得ることができる。各成分の混合順序は特に限定されない。

なお、均一な組成物を得る観点からは、まず、ビニル基を有するポリオルガノシロキサン（A）および分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン（B）に、無機化合物（C）を分散させたポリオルガノシロキサン混合物とすることが好ましい。その後、無機化合物（C）を分散させたポリオルガノシロキサン混合物に触媒を添加し、減圧脱泡することで、音響波プローブ用組成物を作製することができる。

【0086】

このようにして得られた本発明の音響波プローブ用組成物を硬化させることにより、本

10

20

30

40

50

発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂を得ることができる。具体的には、例えば、20～200 で5分～500分加熱硬化させることにより、音響波プローブ用シリコーン樹脂を得ることができる。

【0087】

<シリコーン樹脂の機械強度および音響波特性>

以下に、シリコーン樹脂の機械強度および音響波特性について詳細に記載する。

ここで、音響波特性は、超音波特性について記載する。ただし、音響波特性は超音波特性に限定されるものではなく、被検対象や測定条件等に応じて選択される、適切な周波数の音響波特性に関するものである。

【0088】

[硬度]

厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6253-3(2012)に従い、タイプAデュロメータ硬さを、ゴム硬度計(例えば、エクセル社製、商品名「RH-201A」)を用いて測定する。

音響波プローブの一部として組み込み使用する際の変形を防止する観点から、硬度は15以上が好ましく、25以上がより好ましい。なお、現実的な上限値は80以下である。

【0089】

[引張試験]

厚み1mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6251(2010)に従い、ダンベル状試験片を作製し、引張破断強度および引張破断伸度(伸び)を測定する。

引張破断強度は1.2MPa以上が好ましく、引張破断伸びは500%以上が好ましい。なお、現実的な上限値は、引張破断強度は10MPa以下であり、引張破断伸びは1500%以下である。

【0090】

[引裂強度試験]

厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6252(2007)に従い、トラウザー型試験片を作製し、引裂強度を測定する。

引裂強度は15N/cm以上が好ましく、20N/cm以上がより好ましく、30N/cm以上がさらに好ましい。なお、現実的な上限値は100N/cm以下である。

【0091】

[引張耐久試験]

厚み1mmのシリコーン樹脂シートについて、JIS K6251(2010)に従い、ダンベル状試験片を作製する。引張試験と同様の条件で引張伸度400%まで引張り、引張った状態を10分間保持した後、引張るのをやめる。この操作を10回繰り返した後、再度、上記引張試験を行い、耐久試験後の引張破断強度を測定する。

なお、引張耐久性は、初期引張破断強度に対する耐久試験後の引張破断強度の減少率を下記式に基づき算出することで評価する。

【0092】

$$\text{減少率(\%)} = \frac{(\text{初期引張破断強度} - \text{耐久試験後の引張破断強度})}{\text{初期引張破断強度}} \times 100$$

【0093】

減少率が20%未満のものを「A」、20%以上30%未満のものを「B」、30%以上50%未満のものを「C」、50%以上、もしくは耐久試験中に破断してしまうものを「D」とする。

ここで、評価「A」および「B」は引張耐久性にかなり優れることを示し、「C」は使用可能、「D」は使用不可を示す。

【0094】

[音響インピーダンス]

厚み2mmのシリコーン樹脂シートについて、25における密度をJIS K7112(1999)に記載のA法(水中置換法)の密度測定方法に準じて、電子比重計(例え

10

20

30

40

50

ば、アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」)を用いて測定する。音響波の音速は、JIS Z 2353(2003)に従い、シングア라운드式音速測定装置(例えば、超音波工業株式会社製、商品名「UVM-2型」)を用いて25において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求める。

【0095】

[音響波(超音波)減衰量、感度]

超音波発振器(例えば、岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ、商品名「FG-350」)から出力された5MHzの正弦波信号(1波)を超音波プローブ(例えば、ジャパンプローブ株式会社製)に入力し、超音波プローブから中心周波数が5MHzの超音波パルス波を水中に発生させる。発生させた超音波が、厚み2mmのシリコーン樹脂シートを通過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機(例えば、松下電器産業株式会社製、オシロスコープ、商品名「VP-5204A」)により、水温25の環境で測定し、音響波(超音波)感度を比較することで、各シートの音響波(超音波)減衰量を比較する。

10

なお、音響波(超音波)感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

下記計算式において、 $V_{in}$ は、超音波発振器による、半値幅50ns以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 $V_s$ は、発生させた音響波(超音波)がシートを通過し、シートの対面から反射してきた音響波(超音波)を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を表す。

【0096】

音響波(超音波)感度 =  $20 \times \text{Log}(V_s / V_{in})$

20

【0097】

本発明における評価系においては、音響波(超音波)感度は-74dB以上が好ましく、-73dB以上がより好ましい。

【0098】

本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に有用であり、例えば、音響波プローブや音響波測定装置に好ましく用いることができる。なお、本発明の音響波測定装置とは、超音波診断装置や光音響波測定装置に限らず、対象物で反射または発生した音響波を受信し、画像または信号強度として表示する装置を称する。

特に、本発明の音響波プローブ用組成物は、超音波診断装置の音響レンズ、あるいは圧電素子と音響レンズの間に設けられて圧電素子と音響レンズとの間の音響インピーダンスを整合させる役割を有する音響整合層の材料、光音響波測定装置や超音波内視鏡における音響レンズの材料ならびに超音波トランスデューサアレイとして容量性マイクロマシン超音波振動子(cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)を備える超音波プローブにおける音響レンズの材料等に好適に用いることができる。

30

本発明の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、具体的には、例えば、特開2005-253751号公報、特開2003-169802号公報などに記載の超音波診断装置や、特開2013-202050号公報、特開2013-188465号公報、特開2013-180330号公報、特開2013-158435号公報、特開2013-154139号公報などに記載の光音響波測定装置などの音響波測定装置に好ましく適用される。

40

【0099】

<<音響波探触子(プローブ)>>

以下に、本発明の音響波プローブの構成を、図1に記載する、超音波診断装置における超音波プローブの構成に基づき、より詳細に説明する。なお、超音波プローブとは、音響波プローブにおける音響波として、特に超音波を使用するプローブである。そのため、超音波プローブの基本的な構造は音響波プローブにそのまま適用することができる。

【0100】

- 超音波プローブ -

超音波プローブ10は、超音波診断装置の主要構成部品であって、超音波を発生すると

50

ともに、超音波ビームを送受信する機能を有するものである。超音波プローブ10の構成は、図1に示すように、先端（被検体である生体に接する面）部分から音響レンズ1、音響整合層2、圧電素子層3、バックング材4の順に設けられている。なお、近年、高次高調波を受信することを目的に、送信用超音波振動子（圧電素子）と、受信用超音波振動子（圧電素子）を異なる材料で構成し、積層構造としたものも提案されている。

#### 【0101】

##### <圧電素子層>

圧電素子層3は、超音波を発生する部分であって、圧電素子の両側に電極が貼り付けられており、電圧を加えると圧電素子が伸縮と膨張を繰り返し振動することにより、超音波が発生する。

10

#### 【0102】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ などの単結晶、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{AlN}$ などの薄膜、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系などの焼結体を分極処理した、いわゆるセラミックスの無機圧電体が広く利用されている。一般的には、変換効率のよいPZT：チタン酸ジルコン酸鉛等の圧電セラミックスが使用されている。

また、高周波側の受信波を検知する圧電素子には、より広い帯域幅の感度が必要である。このため、高周波、広帯域に適した圧電素子として、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの有機系高分子物質を利用した有機圧電体が使用されている。

さらに、特開2011-071842号公報等には、優れた短パルス特性、広帯域特性を示し、量産性に優れ、特性ばらつきの少ないアレイ構造が得られる、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術を利用したcMUTが記載されている。

20

本発明においては、いずれの圧電素子材料も好ましく用いることができる。

#### 【0103】

##### <バックング材>

バックング材4は、圧電素子層3の背面に設けられており、余分な振動を抑制することにより超音波のパルス幅を短くし、超音波診断画像における距離分解能の向上に寄与する。

#### 【0104】

##### <音響整合層>

音響整合層2は、圧電素子層3と被検体間での音響インピーダンスの差を小さくし、超音波を効率よく送受信するために設けられる。

30

本発明の超音波プローブ用組成物は、生体の音響インピーダンス（ $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$ ）との差が小さいことから、音響整合層の材料として好ましく用いることができる。本発明の音響整合層は、本発明の音響波プローブ用組成物を硬化反応させてなる音響波プローブ用シリコーン樹脂を10質量%以上含むことが好ましい。

#### 【0105】

##### <音響レンズ>

音響レンズ1は、屈折を利用して超音波をスライス方向に集束し、分解能を向上させるために設けられる。また、被検体である生体と密着し、超音波を生体の音響インピーダンス（人体では、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2 / \text{sec}$ ）と整合させること、および、音響レンズ1自体の超音波減衰量が小さいことが求められている。

40

すなわち、音響レンズ1の材料としては、音速が人体の音速よりも十分小さく、超音波の減衰が少なく、また、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近い材料を使用することで、超音波の送受信感度がよくなる。

本発明の超音波プローブ用組成物である音響波プローブ用組成物は、音響レンズ材としても、好ましく用いることができる。

#### 【0106】

このような構成の超音波プローブ10の動作を説明する。圧電素子の両側に設けられた電極に電圧を印加して圧電素子層3を共振させ、超音波信号を音響レンズから被検体に送

50

信する。受信時には、被検体からの反射信号（エコー信号）によって圧電素子層 3 を振動させ、この振動を電氣的に変換して信号とし、画像を得る。

【 0 1 0 7 】

特に、本発明の超音波プローブ用組成物から得られる音響レンズは、一般的な医療用超音波トランスデューサとしては、およそ 5 MHz 以上の超音波の送信周波数で、顕著な感度改善効果を確認できる。特に 10 MHz 以上の超音波の送信周波数で、特に顕著な感度改善効果が期待できる。

以下、本発明の超音波プローブ用組成物から得られる音響レンズが、従来課題に対し特に機能を発揮する装置について、詳細に記載する。

なお、下記に記載する以外の装置に対しても、本発明の超音波プローブ用組成物は優れた効果を示す。

【 0 1 0 8 】

- c M U T (容量性マイクロマシン超音波振動子) を備える超音波プローブ -

特開 2 0 0 6 - 1 5 7 3 2 0 号公報、特開 2 0 1 1 - 7 1 8 4 2 号公報などに記載の c M U T デバイスを超音波診断用トランスデューサアレイに用いる場合、一般的な圧電セラミックス ( P Z T ) を用いたトランスデューサと比較して、一般的には、その感度が低くなる。

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、c M U T の感度不足を補うことが可能である。これにより、c M U T の感度を、従来のトランスデューサの性能に近づけることができる。

なお、c M U T デバイスは M E M S 技術により作製されるため、圧電セラミックスプローブよりも量産性が高く、低コストな超音波プローブを市場に提供することができる。

【 0 1 0 9 】

- 光超音波イメージングによる光音響波測定装置 -

特開 2 0 1 3 - 1 5 8 4 3 5 号公報などに記載の光超音波イメージング ( P A I : P h o t o A c o u s t i c I m a g i n g ) は、人体内部へ光 ( 電磁波 ) を照射し、照射した光によって人体組織が断熱膨張する際に発生する超音波を画像化したもの、または超音波の信号強度を表示する。

ここで、光照射によって発生する超音波の音圧は微量であるため、人体深部の観察が困難であるという課題がある。

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、この課題に対して有効な効果を発揮することができる。

【 0 1 1 0 】

- 超音波内視鏡 -

特開 2 0 0 8 - 3 1 1 7 0 0 号公報などに記載の超音波内視鏡における超音波は、その構造上、信号線ケーブルが体表用トランスデューサと比較して長いため、ケーブル損失によるトランスデューサの感度向上が課題である。また、この課題に対しては、下記の理由により、効果的な感度向上手段がないと言われている。

【 0 1 1 1 】

第一に、体表用の超音波診断装置であれば、トランスデューサ先端にアンプ回路、A D 変換 I C 等の設置が可能である。これに対して、超音波内視鏡は体内に挿入して使用するため、トランスデューサの設置スペースが狭く、トランスデューサ先端へのアンプ回路、A D 変換 I C 等の設置は困難である。

第二に、体表用の超音波診断装置におけるトランスデューサで採用されている圧電単結晶は、その物理特性・プロセス適性上、超音波の送信周波数 7 ~ 8 MHz 以上のトランスデューサへの適用は困難である。しかしながら、内視鏡用超音波は概して超音波の送信周波数 7 ~ 8 MHz 以上のプローブであるため、圧電単結晶材による感度向上も困難である。

【 0 1 1 2 】

しかし、本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズを用いることで、内

10

20

30

40

50

視鏡超音波トランスデューサの感度を向上させることが可能である。

また、同一の超音波の送信周波数（例えば10MHz）を使用する場合でも、内視鏡用超音波トランスデューサにおいて本発明の音響波プローブ用組成物から得られる音響レンズ用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0113】

以下に本発明を、音響波として超音波を用いた実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお、本発明は超音波に限定されるものではなく、被検対象や測定条件等に応じて適切な周波数を選択してさえいれば、可聴周波数の音響波を用いてもよい。

【0114】

[実施例1]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gelest社製、商品名「DMS-V42」、質量平均分子量72,000）68質量部、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（Gelest社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量2,000、メチルヒドロシロキサン比率27mol%）2質量部、炭酸カルシウム（比重2.9、平均一次粒子径100nm、メチルヒドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）30質量部をニーダーで2時間混練りし、均一なペーストとした。これに白金触媒溶液（Gelest社製、商品名「SIP6832.2」、Pt濃度2質量%）を0.05質量部添加して混合した後、減圧脱泡し、150mm×150mmの金属型に入れ、60で3時間熱処理をして、厚みが1mmおよび2mmのシリコーン樹脂シートを各々得た。

【0115】

[実施例2]

無機化合物として窒化アルミニウム（比重3.3、平均一次粒子径50nm、メチルヒドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0116】

[実施例3]

無機化合物として酸化カルシウム（比重3.3、平均一次粒子径75nm、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0117】

[実施例4]

無機化合物として酸化バナジウム（比重3.4、平均一次粒子径60nm、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0118】

[実施例5]

無機化合物として窒化ケイ素（比重3.4、平均一次粒子径20nm、メチルヒドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0119】

[実施例6]

無機化合物として炭酸バリウム（比重4.4、平均一次粒子径90nm、メチルヒドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0120】

[実施例7]

無機化合物として炭化チタン（比重4.9、平均一次粒子径30nm、メチルヒドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）30質量部を使用した以外は、実施例1と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 1 】

## [ 実施例 8 ]

無機化合物として窒化チタン（比重 5 . 2、平均一次粒子径 2 0 0 n m、メチルハイドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

## 【 0 1 2 2 】

## [ 実施例 9 ]

無機化合物として窒化チタン（比重 5 . 2、平均一次粒子径 8 0 n m、メチルハイドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

10

## 【 0 1 2 3 】

## [ 実施例 1 0 ]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gel est 社製、商品名「DMS - V 4 2」、質量平均分子量 7 2 , 0 0 0）6 8 質量部、メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー（Gel est 社製、商品名「HMS - 3 0 1」、質量平均分子量 2 , 0 0 0、メチルヒドロシロキサン比率 2 7 m o l %）2 質量部、窒化チタン（比重 5 . 2、平均一次粒子径 2 0 n m、メチルハイドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）3 0 質量部を実施例 1 と同様に混合し、同じく実施例 1 と同様に処理し、白金触媒で熱硬化して所定のシリコーン樹脂シートを得た。

## 【 0 1 2 4 】

## [ 実施例 1 1 ]

無機化合物として酸化銅（比重 6 . 3、平均一次粒子径 6 0 n m、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）表面処理）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

20

## 【 0 1 2 5 】

## [ 実施例 1 2 ]

無機化合物として炭化ジルコニウム（比重 6 . 7、平均一次粒子径 5 0 n m、メチルハイドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

## 【 0 1 2 6 】

## [ 実施例 1 3 ]

無機化合物として炭化タングステン（比重 1 7 . 2、平均一次粒子径 1 7 0 n m、メチルハイドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

30

## 【 0 1 2 7 】

## [ 実施例 1 4 ]

無機化合物として炭化タングステン（比重 1 7 . 2、平均一次粒子径 8 0 n m、メチルハイドロジェンシリコーン（MHS）表面処理）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

## 【 0 1 2 8 】

## [ 実施例 1 5 ]

無機化合物として窒化チタン（比重 5 . 2、平均一次粒子径 2 0 n m、表面処理なし）3 0 質量部を使用した以外は、実施例 1 0 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

40

## 【 0 1 2 9 】

## [ 実施例 1 6 ]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン（Gel est 社製、商品名「DMS - V 3 1」、質量平均分子量 2 8 , 0 0 0）6 5 質量部、Si - H 基を有するポリオルガノシロキサンとしてメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー（Gel est 社製、商品名「HMS - 3 0 1」、質量平均分子

50

量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 5 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0130】

[実施例 17]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、商品名「DMS-V35」、質量平均分子量 49,500) 67 質量部、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとしてメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (Gelest 社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 3 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

10

【0131】

[実施例 18]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、商品名「DMS-V46」、質量平均分子量 117,000) 69 質量部、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとしてメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (Gelest 社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 1 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0132】

[実施例 19]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、商品名「DMS-V52」、質量平均分子量 155,000) 69 質量部、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとしてメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (Gelest 社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 1 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

20

【0133】

[実施例 20]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、商品名「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 78 質量部、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとしてメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (Gelest 社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 2 質量部、無機化合物として窒化チタン (比重 5.2、平均一次粒子径 20nm、メチルヒドロジェンシリコーン (MHS) 表面処理) 20 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

30

【0134】

[実施例 21]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ポリジメチルシロキサン (Gelest 社製、商品名「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000) 59 質量部、Si-H 基を有するポリオルガノシロキサンとしてメチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (Gelest 社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27mol%) 1 質量部、無機化合物として窒化チタン (比重 5.2、平均一次粒子径 20nm、メチルヒドロジェンシリコーン (MHS) 表面処理) 40 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

40

【0135】

[実施例 22]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (Gelest 社製、商品名「PDV-0535」、質量平

50

均分子量 47,500、ジフェニルシロキサン量 5 mol% ) 68 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0136】

[ 実施例 23 ]

ビニル基を有するポリオルガノシロキサンとしてビニル末端ジフェニルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー ( Gelest 社製、商品名「PDV-1635」、質量平均分子量 35,300、ジフェニルシロキサン量 16 mol% ) 68 質量部を使用した以外は、実施例 10 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0137】

[ 比較例 1 ]

無機化合物として塩化カリウム ( 比重 2.0、平均一次粒子径 210 nm、メチルヒドロジェンシリコーン ( MHS ) 表面処理 ) 30 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0138】

[ 比較例 2 ]

無機化合物として硫酸マグネシウム ( 比重 2.6、平均一次粒子径 160 nm、メチルヒドロジェンシリコーン ( MHS ) 表面処理 ) 30 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0139】

[ 比較例 3 ]

無機化合物として酸化コバルト ( 比重 6.1、平均一次粒子径 40 nm、メチルヒドロジェンシリコーン ( MHS ) 表面処理 ) 30 質量部を使用した以外は、実施例 1 と同様に処理し、所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0140】

[ 比較例 4 ]

ビニル末端ポリジメチルシロキサン ( Gelest 社製、商品名「DMS-V42」、質量平均分子量 72,000 ) 98 質量部、メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー ( Gelest 社製、商品名「HMS-301」、質量平均分子量 2,000、メチルヒドロシロキサン比率 27 mol% ) 2 質量部を実施例 1 と同様に混合し、同じく実施例 1 と同様に、白金触媒で熱硬化して所定のシリコーン樹脂シートを得た。

【0141】

< 機械強度および超音波特性の評価 >

実施例 1 ~ 23 および比較例 1 ~ 4 のシリコーン樹脂シートについて、以下の評価を行った。

【0142】

[ 硬度 ]

得られた厚み 2 mm のシリコーン樹脂シートについて、JIS K6253-3 ( 2012 ) に従い、タイプ A デュロメータ硬さを、ゴム硬度計 ( エクセル社製、「RH-201A」) を用いて測定した。

【0143】

[ 引張試験 ]

得られた厚み 1 mm のシリコーン樹脂シートについて、JIS K6251 ( 2010 ) に従い、ダンベル状試験片を作製し、引張破断強度および引張破断伸びを測定した。

【0144】

[ 引裂強度試験 ]

得られた厚み 2 mm のシリコーン樹脂シートについて、JIS K6252 ( 2007 ) に従い、トラウザー型試験片を作製し、引裂強度を測定した。

【0145】

[ 引張耐久試験 ]

10

20

30

40

50

得られた厚み 1 mm のシリコーン樹脂シートについて、JIS K 6251 (2010) に従い、ダンベル状試験片を作製した。引張試験と同様の条件で引張伸度 400 % まで引張り、引張った状態を 10 分間保持した後、引張るのをやめた。この操作を 10 回繰り返した後、再度、上記引張試験を行い、耐久試験後の引張破断強度を測定した。

なお、引張耐久性は、初期引張破断強度に対する耐久試験後の引張破断強度の減少率を下記式に基づき算出することで評価した。

【0146】

$$\text{減少率 (\%)} = (\text{初期引張破断強度} - \text{耐久試験後の引張破断強度}) / \text{初期引張破断強度} \times 100$$

【0147】

減少率が 20 % 未満のものを「A」、20 % 以上 30 % 未満のものを「B」、30 % 以上 50 % 未満のものを「C」、50 % 以上、もしくは耐久試験中に破断してしまうものを「D」とした。

ここで、評価「A」および「B」は引張耐久性にかなり優れることを示し、「C」は使用可能、「D」は使用不可を示す。

【0148】

[音響インピーダンス]

得られた厚み 2 mm のシリコーン樹脂シートについて、25 における密度を JIS K 7112 (1999) に記載の A 法 (水中置換法) の密度測定方法に準じて、電子比重計 (アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」) を用いて測定した。超音波音速は、JIS Z 2353 (2003) に従い、シングア라운드式音速測定装置 (超音波工業株式会社製、商品名「UVM-2型」) を用いて 25 において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。

【0149】

[音響波 (超音波) 感度]

超音波発振器 (岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ、商品名「FG-350」) から出力された 5 MHz の正弦波信号 (1 波) を超音波プローブ (ジャパンプローブ株式会社製) に入力し、超音波プローブから中心周波数が 5 MHz の超音波パルス波を水中に発生させた。発生させた超音波が、得られた厚み 2 mm のシリコーン樹脂シートを通過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機 (松下電器産業株式会社製、オシロスコープ、商品名「VP-5204A」) により、水温 25 の環境で測定し、音響波 (超音波) 感度を比較することで、各シートの音響波 (超音波) 減衰量を比較した。

なお、音響波 (超音波) 感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

下記計算式において、 $V_{in}$  は、超音波発振器による、半値幅 50 nsec 以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 $V_s$  は、発生させた音響波 (超音波) がシートを通過し、シートの対面から反射してきた音響波 (超音波) を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を表す。

【0150】

$$\text{音響波 (超音波) 感度} = 20 \times \text{Log} (V_s / V_{in})$$

【0151】

得られた結果をまとめて、下記表 1 ~ 3 に示す。

なお、下記表 1 ~ 3 では、ポリオルガノシロキサン (A) および (B) の質量平均分子量を単に分子量として記載し、各成分の種類は商品名を記載した。

【0152】

10

20

30

40

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	
無機化合物 粒子(C)	種類	炭酸カルシウム	窒化アルミニウム	酸化カルシウム	酸化バナジウム	窒化ケイ素	炭酸バリウム	炭化チタン	窒化チタン	窒化チタン	
	比重	2.9	3.3	3.3	3.4	3.4	4.4	4.9	5.2	5.2	
	平均一次粒子径[nm]	100	50	75	60	20	90	30	200	80	
	表面処理	MHS	MHS	HMDS	HMDS	MHS	MHS	MHS	MHS	MHS	
	含有量[質量%]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	成分 (A)	種類	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
		分子量	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000
		含有量[質量%]	68	68	68	68	68	68	68	68	68
	成分 (B)	種類	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
		分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
含有量[質量%]		2	2	2	2	2	2	2	2	2	
混合物組成		JIS 硬度									
評価	引張破断強度[MPa]	28	31	30	31	33	30	33	32	33	
	引張破断伸び[%]	1.3	1.8	2.0	1.9	2.2	1.6	2.2	1.6	2.0	
	引裂強度[N/cm]	550	640	680	650	700	530	670	500	600	
	引張耐久減少率[%]	19	20	22	23	25	24	30	15	20	
	音響インピーダンス[ $\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$ ]	B	B	B	B	A	B	A	C	B	
	音響波(超音波)感度[dB]	1.18	1.18	1.19	1.19	1.19	1.26	1.26	1.28	1.29	
		-73.2	-72.5	-72.9	-73.0	-70.5	-73.1	-70.3	-73.6	-73.0	

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

【 表 2 】

		実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	
混合物組成	種類	窒化チタン	酸化銅	炭化シリコニウム	炭化タンゲストン	炭化タンゲストン	窒化チタン	窒化チタン	窒化チタン	窒化チタン	
	比重	5.2	6.3	6.7	17.2	17.2	5.2	5.2	5.2	5.2	
	平均一次粒子径[nm]	20	60	50	170	80	20	20	20	20	
	表面処理	MHS	HMDS	MHS	MHS	MHS	なし	MHS	HMS	HMS	
	含有量[質量%]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	成分(A)	種類	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V31	DMS-V35	DMS-V46
		分子量	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	72,000	28,000	49,500	117,000
		含有量[質量%]	68	68	68	68	68	68	65	67	69
	成分(B)	種類	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
		分子量	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
含有量[質量%]		2	2	2	2	2	2	5	3	1	
評価	JIS 硬度	35	30	24	16	18	24	41	39	35	
	引張破断強度[MPa]	2.4	2.1	1.8	1.5	2.0	1.8	2.7	2.8	2.1	
	引張破断伸び[%]	690	650	630	520	640	600	600	650	670	
	引裂強度[N/cm]	25	27	20	16	23	23	16	21	64	
	引張耐久減少率[%]	A	B	B	C	B	B	A	A	A	
	音響インピーダンス[ $\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$ ]	1.29	1.30	1.35	1.40	1.41	1.29	1.31	1.31	1.30	
	音響波(超音波)感度[dB]	-70.1	-72.5	-72.2	-73.5	-72.5	-70.0	-69.8	-69.6	-70.1	

【 0 1 5 4 】

10

20

30

40

【表 3】

		実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
無機化合物 粒子(C)	種類	窒化チタン	窒化チタン	窒化チタン	窒化チタン	窒化チタン	塩化カリウム	硫酸マグネシウム	酸化コハルト	-
	比重	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	2	2.6	6.1	-
	平均一次粒子径[nm]	20	20	20	20	20	210	160	40	-
	表面処理	HMS	HMS	HMS	MHS	MHS	MHS	MHS	MHS	-
混合物組成	含有量[質量%]	30	20	40	30	30	30	30	30	0
	種類	DMS-V52	DMS-V42	DMS-V42	PDV-0535	PDV-1635	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42	DMS-V42
	成分 (A)	155,000	72,000	72,000	47,500	35,300	72,000	72,000	72,000	72,000
	含有量[質量%]	69	78	59	68	68	68	68	68	98
ホリオルガノ シロキサン	種類	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301	HMS-301
	成分 (B)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	含有量[質量%]	1	2	1	2	2	2	2	2	2
JIS 硬度		32	22	50	36	37	24	24	22	10
引張破断強度[MPa]		2.0	2.1	2.7	2.1	2.2	1.8	1.8	2.2	0.4
引張破断伸び[%]		640	630	650	580	600	490	500	630	480
引裂強度[N/cm]		71	21	51	18	20	3	4	10	1
引張耐久減少率[%]		A	A	A	B	B	D	C	B	D
音響インピーダンス[ $\times 10^6 \text{kg/m}^2/\text{s}$ ]		1.30	1.21	1.37	1.50	1.52	1.05	1.07	1.30	1.00
音響波(超音波)感度[dB]		-70.3	-68.5	-71.1	-70.3	-69.9	-75.6	-73.8	-73.2	-62.5
評価										

【0155】

表 1 ~ 3 に示すように、実施例 1 ~ 23 の音響波プローブ用シリコーン樹脂は、いずれも音響波(超音波)感度が -74 dB 以上を維持しつつ、高い樹脂硬度、引張破断強度、引張破断伸びおよび引裂強度ならびに優れた引張耐久性を得ることができた。

10

20

30

40

50

これに対して、比較例 1 ~ 4 の音響波プローブ用シリコン樹脂は、いずれも十分な引裂強度が得られなかった。

【 0 1 5 6 】

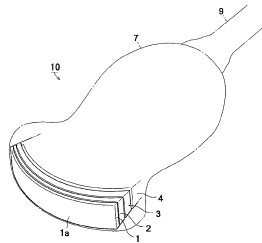
この結果から、本発明の音響波プローブ用組成物は、医療用部材に有用であることがわかる。また、本発明のシリコン樹脂は、音響波プローブの音響レンズおよび/または音響整合層、ならびに、音響波測定装置および超音波診断装置にも好適に用いることができる。特に、音響波プローブ用組成物および音響波プローブ用シリコン樹脂は、c M U T を超音波診断用トランスデューサアレイとして用いる超音波プローブ、光音響波測定装置および超音波内視鏡において、感度向上を目的として、好適に用いることができる。

【符号の説明】

【 0 1 5 7 】

- |     |              |
|-----|--------------|
| 1   | 音響レンズ        |
| 2   | 音響整合層        |
| 3   | 圧電素子層        |
| 4   | バッキング材       |
| 7   | 筐体           |
| 9   | コード          |
| 1 0 | 超音波探触子（プローブ） |

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大澤 敦  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 富永 昌彦

(56)参考文献 特開平08-305375(JP,A)  
特開昭62-011897(JP,A)  
国際公開第2012/115139(WO,A1)  
米国特許出願公開第2008/0189932(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61B	8/00	-	8/15
H04R	1/00	-	31/00
C08K	3/00	-	13/08
C08L	1/00	-	101/14

(54)【発明の名称】音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、音響波プローブおよび超音波プローブ、ならびに、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡

专利名称(译)	用于声波探头的组合物，用于其的声波探头的硅树脂，声波探头和超声探头，声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置和超声内窥镜		
公开(公告)号	<a href="#">JP6496656B2</a>	公开(公告)日	2019-04-03
申请号	JP2015218498	申请日	2015-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	永井貴康 中井義博 大澤敦		
发明人	永井 貴康 中井 義博 大澤 敦		
IPC分类号	A61B8/14 H04R17/00		
FI分类号	A61B8/14 H04R17/00.330.J H04R17/00.330.L		
F-TERM分类号	4C601/EE03 4C601/GB25 4C601/GB33 5D019/BB02 5D019/BB12 5D019/EE01 5D019/FF01 5D019/FF04 5D019/GG01 5D019/GG03		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
优先权	2014243073 2014-12-01 JP		
其他公开文献	JP2016107076A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

(有纠正) 本发明提供一种声波探针用组合物，其能够在保持声波衰减量低的同时显著提高有机硅树脂的硬度和机械强度(拉伸断裂强度，拉伸断裂伸长率，撕裂强度和拉伸耐久性)。本发明提供一种物体，使用该物体的声波探头用有机硅树脂，声波探测器，声波测量装置和超声波诊断装置。溶液：含有乙烯基的聚硅氧烷混合物，分子链中具有两个或多个Si-Hs的聚硅氧烷，和含有一种或多种无机化合物的聚硅氧烷混合物，其中无机化合物是碳酸钙，氮化铝用于声波探测器的组合物，选自氧化钙，氧化钡，氮化硅，碳酸钡，碳化钛，氮化钛，氧化铜，碳化锆和碳化钨，用于声波探测器的硅树脂，声波探头，声波测量装置，超声波诊断装置，超声波探头，光声波测量装置和超声波内窥镜。【选择图表】无

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6496656号 (P6496656)
(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)	(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)	
(51) Int. Cl. A61B 8/14 (2006.01) H04R 17/00 (2006.01)	F I A61B 8/14 H04R 17/00 330 J H04R 17/00 330 L	請求項の数 18 (全 31 頁)
(21) 出願番号 特願2015-218498(P2015-218498)	(73) 特許権者 308037311 富士フイルム株式会社	
(22) 出願日 平成27年11月6日(2015.11.6)	東京都港区西麻布2丁目2番30号	
(65) 公開番号 特願2016-107076(P2016-107076A)	(74) 代理人 110002831 特許業務法人イイダアンドパートナーズ	
(43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)	(74) 代理人 100076439 弁理士 飯田 敏三	
審査請求日 平成29年2月23日(2017.2.23)	(74) 代理人 100161469 弁理士 赤羽 修一	
(31) 優先権主張番号 特願2014-243073(P2014-243073)	(72) 発明者 永井 貴康 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内	
(32) 優先日 平成26年12月1日(2014.12.1)	(72) 発明者 中井 義博 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 音響波プローブ用組成物、これを用いた音響波プローブ用シリコーン樹脂、音響波プローブおよび超音波プローブ、ならびに、音響波測定装置、超音波診断装置、音響波測定装置および超音波